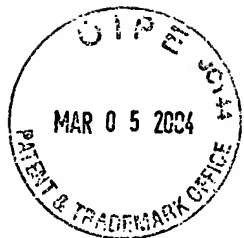


B-08-04



Express Mail Label No.: EV 386940893 US

Practitioner's Docket No. 1582.34

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: Junya WATABE et al.

Application No.: 10/775,862

Group No.: N/A

Filed: February 10, 2004

Examiner: N/A

For: ELECTROLUMINESCENT PHOSPHOR AND ITS PRODUCTION METHOD

M/S: Amendment (no fee)  
Commissioner of Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**EXPRESS MAIL CERTIFICATE**

"Express Mail" label number EV 386940893US

Date of Deposit: March 5, 2004

I hereby state that the following *attached* paper or fee

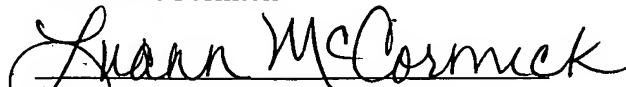
- Filing of Priority Document
- Priority Document JP 2003-034114
- Express Mail Certificate
- Postcard

is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. § 1.10, on the date indicated above and is addressed to:

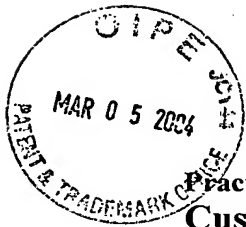
M/S: Amendment (no fee)  
Commissioner of Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

on March 5, 2004

Luann McCormick

  
Signature of person mailing paper

1582C343.EMC\_03052004.doc



Practitioner's Docket No. 1582.34  
Customer No.: 24040

Express Mail Label No.: EV 386940893 US  
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Junya WATABE et al.  
Application No.: 10/775,862 Group No.: unk  
Filed: February 10, 2004 Examiner: unk  
For: ELECTROLUMINESCENT PHOSPHOR AND ITS PRODUCTION METHOD

Mail Stop: Amendment (no fee)  
Commissioner for Patents  
P O Box 1450  
Alexandria VA 22313-1450

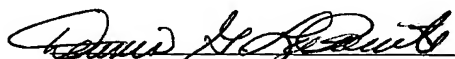
FILING OF PRIORITY DOCUMENT

Transmitted herewith is the Priority Document JP 2003-034114 in connection with the above-referenced case.

If any fee is required, please charge Deposit Account No. 13-1992.

Date: 3-5-04

Reg. No.: 40693  
Tel. No.: 727.538.3800  
Customer No.: 24040

  
Signature of Practitioner  
Dennis G. LaPointe  
Mason Law, P.A.  
17757 U.S. Hwy 19 N.  
Suite 500  
Clearwater, FL 33764

1582c34.Filing of Priority Document.03052004.doc

**CERTIFICATION UNDER 37 C.F.R. §§ 1.8(a) and 1.10\***  
(When using Express Mail, the Express Mail label number is mandatory;  
Express Mail certification is optional.)

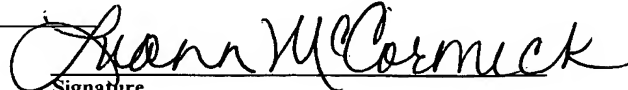
I hereby certify that, on the date shown below, this correspondence is being:

**MAILING**

\_\_\_\_ deposited with the United States Postal Service in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, Washington D.C. 20231  
37 C.F.R. § 1.8(a) 37 C.F.R. § 1.10\*  
\_\_\_\_ with sufficient postage as first class mail. XXXX as "Express Mail Post Office to Addressee"  
Express Mail Label No.: Ev 386940893 US

**TRANSMISSION**

\_\_\_\_ facsimile transmitted to the Patent and Trademark Office, \_\_\_\_\_

  
Signature

Date: March 5, 2004

Luann McCormick

\_\_\_\_\_  
(type or print name of person certifying)

\* Only the date of filing (' 1.6) will be the date used in a patent term adjustment calculation, although the date on any certificate of mailing or transmission under ' 1.8 continues to be taken into account in determining timeliness. See ' 1.703(f). Consider "Express Mail Post Office to Addressee" (' 1.10) or facsimile transmission (' 1.6(d)) for the reply to be accorded the earliest possible filing date for patent term adjustment calculations.



JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: February 12, 2003

Application Number: Japanese Patent Application No. 2003-034114  
[ST. 10/C]: [JP2003-034114]

Applicant(s): Nemoto & Co., Ltd.

February 18, 2004

Commissioner,  
Japan Patent Office

Yasuo IMAI (official seal)  
Certificate No. 2004-3010666

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

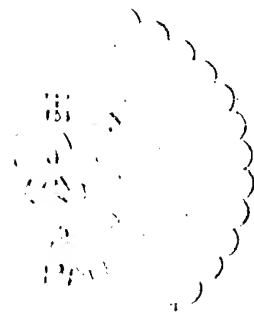
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月12日

出願番号  
Application Number: 特願2003-034114  
[ST. 10/C]: [JP2003-034114]

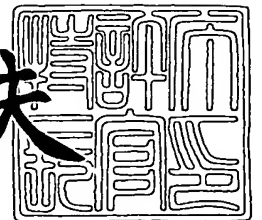
出願人  
Applicant(s): 根本特殊化学株式会社



2004年 2月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3010666

【書類名】 特許願

【整理番号】 PB03043NMT

【提出日】 平成15年 2月12日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09K 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内

    【氏名】 渡部 純也

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内

    【氏名】 菅野 義樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内

    【氏名】 松村 茂暢

【特許出願人】

    【識別番号】 390031808

    【氏名又は名称】 根本特殊化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100062764

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 樺澤 襄

    【電話番号】 03-3352-1561

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092565

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 樺澤 聡

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100112449

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 哲也

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010098

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電場発光蛍光体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母体が  $ZnS \cdot aAO$  で表され、  
A がマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびバリウム (Ba) の少なくともいずれか 1 つの元素で、  
a は 0.001 以上 0.01 以下であり、  
付活剤として銅 (Cu) およびマンガン (Mn) の少なくともいずれか 1 つの元素を含有し、  
共付活剤として塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) およびアルミニウム (Al) の少なくともいずれか 1 つの元素を含有する  
ことを特徴とした電場発光蛍光体。

【請求項 2】 硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) に、付活剤原料として銅化合物およびマンガン化合物の少なくともいずれか一方と、共付活剤原料としてハロゲン化物およびアルミニウム化合物の少なくともいずれか一方と、アルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の少なくともいずれか一方とを添加し、さらに結晶成長剤としてハロゲン化物を添加した混合物を、 $1150^{\circ}C$  以上  $1350^{\circ}C$  以下で焼成する一次焼成工程と、  
この一次焼成工程にて焼成された焼成物を洗浄、ろ過および乾燥して中間体とする中間体生成工程と、  
この中間体生成工程にて生成された中間体の一部を結晶変換する二次焼成工程と、  
この二次焼成工程にて焼成された中間体をエッチングするエッチング工程とを含むことを特徴とする電場発光蛍光体の製造方法。

【請求項 3】 アルカリ土類金属酸化物は、酸化マグネシウム ( $MgO$ ) であり、  
焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物は、炭酸マグネシウム ( $MgCO_3$ )、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム ( $CaCO_3$ )、水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ )、炭酸ストロンチウム ( $SrCO_3$ )、硝酸ストロンチウ

ム( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、およびシュウ酸バリウム( $\text{BaC}_2\text{O}_4$ )の少なくともいずれか一つである

ことを特徴とする請求項 2 記載の電場発光蛍光体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、母体が  $\text{ZnS} \cdot a\text{AO}$  で表され、A がマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)の少なくともいずれか 1 つの元素である電場発光蛍光体およびその製造方法に関する。

##### 【0 0 0 2】

#### 【従来の技術】

従来、有機分散型 EL (Electro Luminescence) 素子は、電場発光蛍光体を誘電体中に分散させた発光層の両側に電極を配設して、これら電極のうちの少なくとも一方を透明電極として構成されており、これら電極間に交流電圧を印加することにより発光する。そして、このような有機分散型 EL 素子は、携帯電話のバックライトや、その他の表示装置のバックライトとして用いられている。

##### 【0 0 0 3】

さらに、この種の有機分散型 EL 素子に用いられる電場発光蛍光体としては、硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ )を母体として、この硫化亜鉛に付活剤として銅(Cu)およびマンガン(Mn)の少なくともいずれか一方の元素と、共付活剤として塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)およびアルミニウム(Al)の少なくともいずれか一つの元素とを含有した硫化亜鉛系が一般的である。

##### 【0 0 0 4】

そして、従来、これら硫化亜鉛系の電場発光蛍光体の発光効率や寿命などの様々な特性を向上させるために種々の手法が提案されている。そのうちの 1 つの手段としては、硫化亜鉛などの母体に付活剤と共付活剤兼用粒成長促進剤とを添加し、焼成する際に、ハロゲン化物以外のマグネシウム化合物を添加して、未成長粒子の発生を消滅させ、粒径および形状を揃えているものが知られている。具体的には、蛍光母体に付活剤と共付活剤兼用粒成長促進剤とを添加した混合物を一



次焼成し、さらに二次焼成して電場発光蛍光体を形成するにあたり、これら一次焼成時および二次焼成時の少なくともいずれかのときにハロゲン化物以外のマグネシウム化合物を蛍光母体 1 モルに対し 0. 1 モル%以上 1 0 モル%以下の割合、すなわちモル比で 0. 0 0 1 以上 0. 1 以下添加している(例えば、特許文献 1 参照。 )。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【特許文献 1】

特開平 7 - 9 0 2 6 2 号公報 (第 3 頁、図 1)

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記電場発光蛍光体の製造方法では、ハロゲン化物以外のマグネシウム化合物として硫酸マグネシウムが例示され、さらに酸化マグネシウムや硝酸マグネシウムなども好適であるとされているが、この場合、ハロゲン化物以外のマグネシウム化合物は、未成長あるいは不足成長粒子の発生を消滅させ粒径および形状を揃えるために添加されているにすぎない。また、マグネシウム化合物の添加を二次焼成時においても有効であるとしているが、二次焼成における焼成温度が 7 0 0 ℃以上 7 5 0 ℃以下であることから、この場合では、硫化亜鉛と硫酸マグネシウムなどのマグネシウム化合物との固体反応が進まない。

#### 【 0 0 0 7 】

このため、上記電場発光蛍光体の製造方法による電場発光蛍光体では、輝度特性や寿命特性が様々な用途に対してユーザが要求するレベルにまで達していない。これら上述した方法を含む従来の手法による電場発光蛍光体の輝度特性および寿命特性を、より高めることが必要である。

#### 【 0 0 0 8 】

本発明は、このような点に鑑みなされたもので、輝度特性および寿命特性に優れた電場発光蛍光体を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 9 】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の電場発光蛍光体は、母体が  $ZnS \cdot aAO$  で表され、A がマグ

ネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)の少なくともいずれか1つの元素で、 $a$ は0.001以上0.01以下であり、付活剤として銅(Cu)およびマンガン(Mn)の少なくともいずれか1つの元素を含有し、共付活剤として塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)およびアルミニウム(Al)の少なくともいずれか1つの元素を含有するものである。

#### 【0010】

そして、母体が $ZnS \cdot aAO$ で表され、 $A$ がマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)の少なくともいずれか1つの元素で、 $a$ は0.001以上0.01以下で、付活剤として銅(Cu)およびマンガン(Mn)の少なくともいずれか1つの元素を含有し、共付活剤として塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)およびアルミニウム(Al)の少なくともいずれか1つの元素を含有するため、母体である硫化亜鉛に $AO$ を導入することで、輝度特性および寿命特性が向上する。このとき、 $AO$ の割合を表す $a$ を0.001より小さくした場合には、 $a$ を0とした時の輝度特性および寿命特性とほとんど変化がなく効果がない。また、 $a$ を0.01より大きくした場合には、発光に寄与しない $AO$ の割合が増加するため輝度特性が悪くなる。したがって、 $a$ の範囲を0.001以上0.01以下とすることにより、輝度特性および寿命特性が向上する。

#### 【0011】

請求項2記載の電場発光蛍光体の製造方法は、硫化亜鉛( $ZnS$ )に、付活剤原料として銅化合物およびマンガン化合物の少なくともいずれか一方と、共付活剤原料としてハロゲン化物およびアルミニウム化合物の少なくともいずれか一方と、アルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の少なくともいずれか一方とを添加し、さらに結晶成長剤としてハロゲン化物を添加した混合物を、 $1150^{\circ}C$ 以上 $1350^{\circ}C$ 以下で焼成する一次焼成工程と、この一次焼成工程にて焼成された焼成物を洗浄、ろ過および乾燥して中間体とする中間体生成工程と、この中間体生成工程にて生成された中間体の一部を結晶変換する二次焼成工程と、この二次焼成工程にて焼成された中間体をエッチングするエッチング工程とを含むものである。

## 【0012】

そして、硫化亜鉛( $ZnS$ )に、付活剤原料として銅化合物およびマンガン化合物の少なくともいずれか一方と、共付活剤原料としてハロゲン化物およびアルミニウム化合物の少なくともいずれか一方と、アルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の少なくともいずれか一方とを添加し、さらに結晶成長剤としてハロゲン化物を添加した混合物を、一次焼成工程として $1150^{\circ}C$ 以上 $1350^{\circ}C$ 以下で焼成する。この後、この一次焼成工程にて焼成された焼成物を中間体生成工程として洗浄、ろ過および乾燥して中間体としてから、この中間体生成工程にて生成された中間体の一部を二次焼成工程として結晶変換した後、この二次焼成工程にて焼成された中間体をエッチング工程にてエッチングする。この結果、得られる電場発光蛍光体にアルカリ土類金属酸化物が効率良く導入されるので、輝度特性および寿命特性が向上する。このとき、一次焼成工程の焼成温度を $1150^{\circ}C$ より低くした場合は、硫化亜鉛とアルカリ土類金属酸化物との固体反応が進みにくく、硫化亜鉛にアルカリ土類金属酸化物が導入されにくいため、輝度特性および寿命特性が向上しない。また、一次焼成工程の焼成温度を $1350^{\circ}C$ より高くした場合には、硫化亜鉛の粒子成長が著しくなり、粒度制御が難しくなるとともに、昇華が多くなり歩留まりが低下する。したがって、一次焼成工程の焼成温度を $1150^{\circ}C$ 以上 $1350^{\circ}C$ 以下とすることにより、輝度特性および寿命特性が向上する。

## 【0013】

請求項3記載の電場発光蛍光体の製造方法は、請求項2記載の電場発光蛍光体の製造方法において、アルカリ土類金属酸化物は、酸化マグネシウム( $MgO$ )であり、焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物は、炭酸マグネシウム( $MgCO_3$ )、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )、水酸化カルシウム( $Ca(OH)_2$ )、炭酸ストロンチウム( $SrCO_3$ )、硝酸ストロンチウム( $Sr(NO_3)_2$ )、炭酸バリウム( $BaCO_3$ )、およびシュウ酸バリウム( $BaC_2O_4$ )の少なくともいずれか一つであるものである。

## 【0014】

そして、アルカリ土類金属酸化物を酸化マグネシウム( $MgO$ )とし、焼成時に

アルカリ土類金属酸化物に変化する化合物を炭酸マグネシウム( $\text{MgCO}_3$ )、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、水酸化カルシウム( $\text{Ca(OH)}_2$ )、炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、硝酸ストロンチウム( $\text{Sr(NO}_3)_2$ )、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、およびシュウ酸バリウム( $\text{BaC}_2\text{O}_4$ )の少なくともいずれか一つとすることにより、これらから輝度特性および寿命特性に優れた電場発光蛍光体を製造できる。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態における電場発光蛍光体を製造する工程を図1を参照して説明する。

#### 【0016】

まず、粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下程度の硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ )を脱イオン水に分散し、この硫化亜鉛が分散した脱イオン水に付活剤である銅( $\text{Cu}$ )やマンガン( $\text{Mn}$ )の原料として、例えば硫酸銅五水和物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )などの銅化合物や、硫酸マンガン( $\text{MnSO}_4$ )などのマンガン化合物を添加し、よく混合して均一な混合物とする。

#### 【0017】

さらに、この混合物を乾燥し、この混合物にアルカリ土類金属酸化物、および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の少なくともいずれか一つを添加する。このとき、アルカリ土類金属酸化物としては、例えば酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )などのアルカリ土類金属酸化物そのものや、焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物としては、例えば炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )などのアルカリ土類金属炭酸塩、塩基性炭酸マグネシウム(例えば $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )などの塩基性炭酸塩、水酸化物、硝酸塩およびシュウ酸塩などがある。

#### 【0018】

さらに、この混合物に、結晶成長剤(フラックス)としてハロゲン化物、例えば塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$ )などのアルカリ金属ハロゲン化物や塩化バリウム( $\text{BaCl}_2$ )、塩化マグネシウム( $\text{MgCl}_2$ )などのアルカリ土類金属ハロゲン化

物を添加し、混合する。なお、結晶成長剤(フラックス)として添加するハロゲン化物によっては、共付活剤としてのハロゲン、例えば塩素(Cl)なども供給する。この他に、共付活剤としてアルミニウム化合物、例えば硫酸アルミニウム( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )などを添加し、混合する場合もある。

#### 【0019】

次に、この混合物を、一次焼成工程として石英るつぼなどの耐熱容器に充填し、空气中で1150℃以上1350℃以下の温度で約3時間以上8時間以下の間焼成して焼成物を得る。これを一次焼成とする。

#### 【0020】

さらに、この一次焼成工程にて得られた焼成物を中間体生成工程として脱イオン水などで洗浄して、過剰な結晶成長剤(フラックス)などであるアルカリ金属ハロゲン化物およびアルカリ土類金属ハロゲン化物を除去した後、粒径が略一定となるように脱イオン水を加え、ボールミルで湿式粉碎し、さらに洗浄した後にろ過、乾燥して中間体を得る。

#### 【0021】

そして、この中間体生成工程にて得られた中間体は、 $\alpha$ 結晶構造(六方晶系のウルツ鉱型)を有している。したがって、この中間体を電場発光蛍光体に適合させるべく、一部を $\beta$ 結晶構造(立方晶系の閃亜鉛鉱型)に結晶変換させるため、二次焼成工程として、この中間体に硫酸銅や硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4$ )を少量添加し、混合した後に、石英るつぼなどの耐熱容器に充填して、空气中で例えば600℃以上1000℃以下の温度で1時間以上2時間以下の間焼成してから徐々に冷却して二次焼成とする。

#### 【0022】

この後、この二次焼成工程後の中間体を脱イオン水にて数回洗浄した後、エッチング工程として塩酸などにて酸洗浄するとともに、シアン化合物にてシアン処理する。

#### 【0023】

さらに、このエッチング工程を経た中間体を脱イオン水にて数回洗浄した後、乾燥し、篩分して、所定の粒径の電場発光蛍光体を得る。

## 【0024】

このとき、この電場発光蛍光体は、母体が  $ZnS \cdot aAO$  で表され、 $A$  がマグネシウム ( $Mg$ )、カルシウム ( $Ca$ )、ストロンチウム ( $Sr$ ) およびバリウム ( $Ba$ ) の少なくともいずれか 1 つの元素である。また、この電場発光蛍光体中の  $a$  は  $0.001$  より大きく  $0.01$  より小さい値、すなわち  $0.001 \leq a \leq 0.01$  である。さらに、この電場発光蛍光体は、付活剤として銅 ( $Cu$ ) およびマンガ ( $Mn$ ) の少なくともいずれか 1 つの元素を含有し、共付活剤として塩素 ( $Cl$ )、臭素 ( $Br$ )、ヨウ素 ( $I$ ) およびアルミニウム ( $Al$ ) の少なくともいずれか 1 つの元素を含有している。

## 【0025】

## 【実施例】

次に、上記一実施の形態の実施例を説明する。

## 【0026】

## (実験例 1)

まず、硫化亜鉛に対するアルカリ土類金属酸化物の割合と、輝度特性および寿命特性との関係について実験をした。

## 【0027】

上述のように、硫化亜鉛 ( $ZnS$ )  $500\text{ g}$  を脱イオン水に分散し、この硫化亜鉛が分散した脱イオン水に硫酸銅水溶液を銅濃度として硫化亜鉛に対して  $0.05$  質量% になるように加えながら混合して混合物とする。

## 【0028】

この後、この混合物を  $120^\circ\text{C}$  で乾燥し、その後に酸化マグネシウム ( $MgO$ ) を硫化亜鉛に対するモル比で  $0.003$  となるように、すなわち  $0.62\text{ g}$  を加え、さらに結晶成長剤 (フラックス) として塩化物をそれぞれ硫化亜鉛に対して塩化ナトリウム ( $NaCl$ ) を  $2$  質量%、塩化バリウム ( $BaCl_2$ ) を  $3$  質量% および塩化マグネシウム ( $MgCl_2$ ) を  $3$  質量%、合計  $8$  質量% 加えてから十分に混合する。

## 【0029】

次に、この混合物を石英るつぽに充填して、空気中で  $1250^\circ\text{C}$  の温度で  $3$  時

間焼成し、一次焼成とする。この後、この一次焼成にて得られた焼成物を脱イオン水で上澄み液の電気伝導度が  $30\ \mu\text{S}$  以下になるまで洗浄し、過剰な塩化物結晶成長剤などを取り除く。この洗浄後の焼成物をろ過し、 $110^\circ\text{C}$  で乾燥し、洗浄済みの焼成体を得る。

#### 【0030】

この焼成体をポットに入れて約2時間低速ミルで粉碎し、さらに脱イオン水で洗浄し、ろ過、乾燥し中間体を得る。この中間体に対して無水硫酸銅( $\text{CuSO}_4$ )を1質量%および無水硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4$ )を3質量%加えてから十分に混合した後、石英るつぼに充填し蓋をして空气中で $800^\circ\text{C}$  で2時間焼成して二次焼成を行う。

#### 【0031】

この二次焼成後の中間体を脱イオン水に分散し、3回洗浄した後に、さらにエッチング工程として塩酸による酸洗浄およびシアン化合物によるシアン処理をする。この後、これら酸洗浄およびシアン処理された中間体を、さらに脱イオン水にて3回洗浄した後、ろ過してから乾燥および篩分して電場発光蛍光体( $\text{ZnS} \cdot 0.003\text{MgO}:\text{Cu}, \text{Cl}$ )を得る。

#### 【0032】

こうして得た電場発光蛍光体( $\text{ZnS} \cdot 0.003\text{MgO}:\text{Cu}, \text{Cl}$ )の輝度特性や寿命特性を測定するため、評価用のEL素子を作成する。すなわち、電場発光蛍光体7部に対してエポキシ樹脂3部をバインダとして加えて蛍光体ペーストとし、この蛍光体ペーストの両側に透明電極を配設して、これら透明電極間に厚さ $100\ \mu\text{m}$ の蛍光体層が形成されたEL素子を作成する。

#### 【0033】

このEL素子の透明電極間に $200\text{V}$ ,  $400\text{Hz}$ の交流電圧を印加して発光させ、このEL素子の輝度を輝度計(ミノルタ株式会社製 形式:LS-100)にて測定した。

#### 【0034】

また、寿命特性は、EL素子をデシケータに入れ、このEL素子の透明電極間に $200\text{V}$ ,  $400\text{Hz}$ の交流電圧を印加して発光させ、輝度が初期の輝度の半

分になる時間、すなわち輝度半減期を測定した。

### 【 0 0 3 5 】

同様に、原料の硫化亜鉛( $ZnS$ )に対して、酸化マグネシウム( $MgO$ )をモル比で 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 となるように段階的に変化させて添加し、それぞれ上記と同様の方法により電場発光蛍光体を作成してから EL 素子を作成して、これら EL 素子それぞれの輝度特性および寿命特性を測定した。

### 【 0 0 3 6 】

また、比較例として、酸化マグネシウムを加えずにその他の工程は全く同じ工程により作成した電場発光蛍光体についても、同様にして輝度特性および寿命特性を測定した。

### 【 0 0 3 7 】

これらの実験結果を表 1 および図 2 に表す。なお、これら表 1 および図 2 には、比較例の輝度を 100% として、酸化マグネシウムの添加量を変化させた各電場発光蛍光体から作成された EL 素子のそれぞれの輝度を表示した。また、図 2 において、比較例の輝度半減期を 100% として、酸化マグネシウムの添加量を変化させた各電場発光蛍光体から作成された EL 素子のそれぞれの輝度半減期を寿命として表した。

### 【 0 0 3 8 】

【表 1】

試料	MgO モル比 (=a)	輝度 (%)	寿命 (輝度半減期)
比較例	0	100%	250 時間
実施例 1-(1)	0.0005	106%	263 時間
実施例 1-(2)	0.001	110%	275 時間
実施例 1-(3)	0.003	120%	288 時間
実施例 1-(4)	0.005	118%	292 時間
実施例 1-(5)	0.01	110%	295 時間
実施例 1-(6)	0.05	91%	283 時間
実施例 1-(7)	0.1	86%	274 時間

### 【 0 0 3 9 】



したがって、表 1 に表す結果から酸化マグネシウムを添加した実施例 1 - (1) ないし実施例 1 - (7) は、酸化マグネシウムを添加しない比較例に比べ、輝度および寿命が変化している。特に、酸化マグネシウムの添加量がモル比で 0 . 0 0 0 5 以上 0 . 0 1 以下の場合には、1 0 0 % を越える輝度特性を有する電場発光蛍光体を得られている。さらに、酸化マグネシウムの添加量がモル比で 0 . 0 0 1 以上 0 . 0 1 以下の場合には、比較例よりも 1 0 % 以上明るい輝度特性を有する電場発光蛍光体を得ることができるので、より好ましい。しかしながら、酸化マグネシウムの添加量がモル比で 0 . 0 5 以上の場合には、輝度が比較例より低下した。

#### 【0 0 4 0】

また、酸化マグネシウムを添加した実施例 1 - (1) ないし実施例 1 - (7) のいずれにおいても、酸化マグネシウムを添加しない比較例以上の輝度半減期、すなわち寿命を有している。特に、酸化マグネシウムの添加量がモル比で 0 . 0 0 1 以上 0 . 0 5 以下の場合には、比較例よりも 2 5 時間以上長い輝度半減期を有する電場発光蛍光体を得ることができるので、より好ましい。

#### 【0 0 4 1】

このとき、硫化亜鉛への酸化マグネシウムの添加量の割合を 0 . 0 0 1 より小さくした場合には、この酸化マグネシウムを全く加えない比較例の輝度特性および寿命特性とあまり変化がなく効果が少ない。また、硫化亜鉛への酸化マグネシウムの添加量の割合を 0 . 0 1 より大きくした場合には、発光に寄与しない酸化マグネシウムの割合が増加するため輝度特性が悪くなる。したがって、硫化亜鉛に添加する酸化マグネシウム量の割合は、硫化亜鉛に対するモル比を 0 . 0 0 1 以上 0 . 0 1 以下の範囲とした場合に、輝度特性および寿命特性をより向上できる。

#### 【0 0 4 2】

(実験例 2)

次に、一次焼成工程の焼成温度と、得られる電場発光蛍光体の輝度特性および寿命特性との関係について実験をした。

#### 【0 0 4 3】

まず、表 2 に示すように、一次焼成工程の焼成温度を 1100℃ から 1350℃ まで段階的に変化させた以外は、実験例 1 における実施例 1-(3) と同様にして電場発光蛍光体を作成し、これら電場発光蛍光体から評価用の EL 素子を作成して、これら EL 素子の輝度特性および寿命特性について評価した。

#### 【0044】

これらの実験結果を、実験例 1 の比較例および実施例 1-(3) とともに表 2 に表す。

#### 【0045】

【表 2】

アルカリ土類金属酸化物とその割合	酸化マグネシウム (MgO)		
	硫化亜鉛 1 モルに対して 0.003 モル		
試料	一次焼成温度	輝度 (%)	寿命 (輝度半減期)
比較例 (MgO 無)	1250℃	100%	250 時間
実施例 2-(1)	1100℃	100%	271 時間
実施例 2-(2)	1150℃	110%	276 時間
実施例 2-(3)	1200℃	117%	284 時間
実施例 1-(3)	1250℃	120%	288 時間
実施例 2-(4)	1300℃	115%	289 時間
実施例 2-(5)	1350℃	110%	300 時間

#### 【0046】

この結果、表 2 に表すように、一次焼成工程の焼成温度は 1150℃ 以上 1350℃ 以下において輝度特性および寿命特性それぞれの向上が確認でき好ましい。さらに、一次焼成工程の焼成温度を 1200℃ 以上 1300℃ 以下の範囲において輝度特性および寿命特性の観点から顕著な向上が確認できより好ましい。

#### 【0047】

なお、一次焼成工程の焼成温度が 1150℃ より低い場合には、硫化亜鉛とアルカリ土類金属酸化物との固体反応が進みにくく、硫化亜鉛にアルカリ土類金属酸化物が導入されにくいためか、輝度特性および寿命特性の顕著な向上がみられない。また、一次焼成工程の焼成温度が 1350℃ より高い場合には、昇華が多

くなり歩留まりが低下し、また硫化亜鉛の粒子成長が著しく、粒度制御が難しくなるため、粒径自体が電場発光蛍光体としては好ましくない大きさとなった。したがって、一次焼成工程の焼成温度を 1 1 5 0℃以上 1 3 5 0℃以下とすることにより、電場発光蛍光体の輝度特性および寿命特性をより向上できる。

#### 【 0 0 4 8 】

##### (実験例 3)

さらに、硫化亜鉛に添加するアルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属に変化する化合物の種類と、得られる電場発光蛍光体の輝度特性および寿命特性との関係について実験をした。

#### 【 0 0 4 9 】

まず、上述したアルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物を、表 3 に示すように、硫化亜鉛に対してアルカリ土類酸化物としてのモル比で添加し、一次焼成工程の焼成温度を 1 2 0 0℃とし、その他の条件については実験例 1 と同様の条件で電場発光蛍光体を作成し、これら電場発光蛍光体から評価用の E L 素子を作成して、これら E L 素子の輝度特性および寿命特性について評価した。

#### 【 0 0 5 0 】

これらの実験結果を実験例 1 の比較例とともに表 3 に表す。

#### 【 0 0 5 1 】

【表 3】

試料	添加した アルカリ土類酸化物等	硫化亜鉛に対 する酸化物と してのモル比	輝度	寿命 (輝度半減期)
比較例	なし	0	100%	250時間
実施例3-(1)	塩基性炭酸マグネシウム ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (MgO 換算 40.8%)	0.003	122%	285時間
実施例3-(2)	炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )	0.005	115%	300時間
実施例3-(3)	炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ )	0.004	118%	290時間
実施例3-(4)	塩基性炭酸マグネシウム ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (MgO 換算 40.8%)	0.001	121%	310時間
	炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ )	0.0005		
実施例3-(5)	硝酸ストロンチウム ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )	0.002	110%	300時間
	炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )	0.001		
実施例3-(6)	酸化マグネシウム (MgO)	0.002	120%	295時間
	水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	0.001		
実施例3-(7)	炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ )	0.004	116%	305時間
	シュウ酸バリウム ( $\text{BaC}_2\text{O}_4$ )	0.001		

## 【0052】

この結果、表3に示すように、アルカリ土類金属酸化物、焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物、およびこれらの組合せとして、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩類や、硝酸ストロンチウム、水酸化カルシウム、シュウ酸バリウムのような硝酸塩、水酸化物、シュウ酸塩などを用いても、これらを用いない比

較例に比べ輝度特性および寿命特性が向上した。

#### 【 0 0 5 3 】

なお、上記以外の各種塩類のほかにも高温下で分解などによりアルカリ土類金属酸化物となる化合物であっても同様の効果を得ることができる。

#### 【 0 0 5 4 】

さらに、これらアルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の硫化亜鉛に対する割合と、輝度特性および寿命特性との関係を確認したところ、実験例 1 の酸化マグネシウムと同様の結果を得ることができた。

#### 【 0 0 5 5 】

上述のように、硫化亜鉛にアルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の少なくともいずれか一方を所定の割合で添加し、1 1 5 0℃以上 1 3 5 0℃以下の温度で一次焼成して電場発光蛍光体を得ることにより、この電場発光蛍光体の母体が  $ZnS \cdot aAO$  (A がマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの少なくともいずれか 1 つの元素) と表すことができる。

#### 【 0 0 5 6 】

したがって、硫化亜鉛にアルカリ土類金属酸化物が導入され母体が  $ZnS \cdot aAO$  となることにより、アルカリ土類金属酸化物を加えずに焼成した上述の比較例に比べ、輝度特性および寿命特性のそれぞれが向上する。

#### 【 0 0 5 7 】

このとき、電場発光蛍光体の母体である  $ZnS \cdot aAO$  は、硫化亜鉛に対してアルカリ土類金属酸化物、例えば酸化マグネシウムが固溶し、硫化亜鉛の結晶にひずみが生じていると推測できる。添加する酸化マグネシウムの量が少なすぎると、固溶の効果が得られず、また添加する酸化マグネシウムの量が多すぎると、固溶しきれない酸化マグネシウムが生じ、この固溶しきれない酸化マグネシウムが発光に寄与しないため、電場発光蛍光体の輝度特性が低下してしまうと考えられる。

#### 【 0 0 5 8 】

さらに、アルカリ土類金属酸化物を添加しない比較例では、硫化亜鉛に結晶成長剤として塩化マグネシウムが添加されて焼成されているが、塩化マグネシウムの融点が  $712^{\circ}\text{C}$  であるので、この塩化マグネシウムは結晶成長剤(フラックス)として作用するのみで、酸化物として硫化亜鉛に導入されることはないと考えられる。

#### 【0059】

これに対し、アルカリ土類金属酸化物、例えば酸化マグネシウムの融点は、塩化ナトリウムの融点よりも高い  $2852^{\circ}\text{C}$  であるので、 $1150^{\circ}\text{C}$  以上  $1350^{\circ}\text{C}$  以下という焼成温度で焼成することにより、この酸化マグネシウムが選択的に硫化亜鉛に導入されていると考えられる。

#### 【0060】

以上により、硫化亜鉛にアルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の少なくともいずれか一方を所定の割合で添加し、 $1150^{\circ}\text{C}$  以上  $1350^{\circ}\text{C}$  以下の温度で一次焼成して、 $\text{ZnS} \cdot a\text{AO}$  (A がマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの少なくともいずれか1つの元素)で表される電場発光蛍光体とすることにより、この電場発光蛍光体の輝度特性および寿命特性をより向上できる。したがって、この輝度特性および寿命特性に優れた電場発光蛍光体を用いることにより、高輝度長寿命の EL 発光素子を製造できる。

#### 【0061】

##### 【発明の効果】

請求項1記載の電場発光蛍光体によれば、母体が  $\text{ZnS} \cdot a\text{AO}$  で表され、A がマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)の少なくともいずれか1つの元素で、a は  $0.001$  以上  $0.01$  以下で、付活剤として銅(Cu)およびマンガン(Mn)の少なくともいずれか1つの元素を含有し、共付活剤として塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)およびアルミニウム(Al)の少なくともいずれか1つの元素を含有するため、硫化亜鉛に導入される AO の割合を表す a の範囲を  $0.001$  以上  $0.01$  以下とすることにより、輝度特性および寿命特性をより向上できる。

## 【0062】

請求項2記載の電場発光蛍光体の製造方法によれば、硫化亜鉛( $ZnS$ )に、付活剤原料として銅化合物およびマンガン化合物の少なくともいずれか一方と、共付活剤原料としてハロゲン化物およびアルミニウム化合物の少なくともいずれか一方と、アルカリ土類金属酸化物および焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物の少なくともいずれか一方とを添加し、さらに結晶成長剤としてハロゲン化物を添加した混合物を、一次焼成工程として $1150^{\circ}C$ 以上 $1350^{\circ}C$ 以下で焼成した後、この一次焼成工程にて焼成された焼成物を中間体生成工程として洗浄、ろ過および乾燥して中間体としてから、この中間体生成工程にて生成された中間体の一部を二次焼成工程として結晶変換した後に、この二次焼成工程にて焼成された中間体をエッチング工程にてエッチングすることにより、得られる電場発光蛍光体にアルカリ土類金属酸化物が効率良く導入され、一次焼成工程の焼成温度を $1150^{\circ}C$ 以上 $1350^{\circ}C$ 以下とすることにより、輝度特性および寿命特性をより向上できる。

## 【0063】

請求項3記載の電場発光蛍光体の製造方法によれば、請求項2記載の電場発光蛍光体の製造方法の効果に加え、アルカリ土類金属酸化物を酸化マグネシウム( $MgO$ )とし、焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物を炭酸マグネシウム( $MgCO_3$ )、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )、水酸化カルシウム( $Ca(OH)_2$ )、炭酸ストロンチウム( $SrCO_3$ )、硝酸ストロンチウム( $Sr(NO_3)_2$ )、炭酸バリウム( $BaCO_3$ )、およびシュウ酸バリウム( $BaC_2O_4$ )の少なくともいずれか一つとすることにより、これらから輝度特性および寿命特性に優れた電場発光蛍光体を製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の一実施の形態の電場発光蛍光体の製造方法を示すフローチャートである。

## 【図2】

同上、酸化マグネシウムの濃度(モル比)に対する輝度特性および寿命特性の変

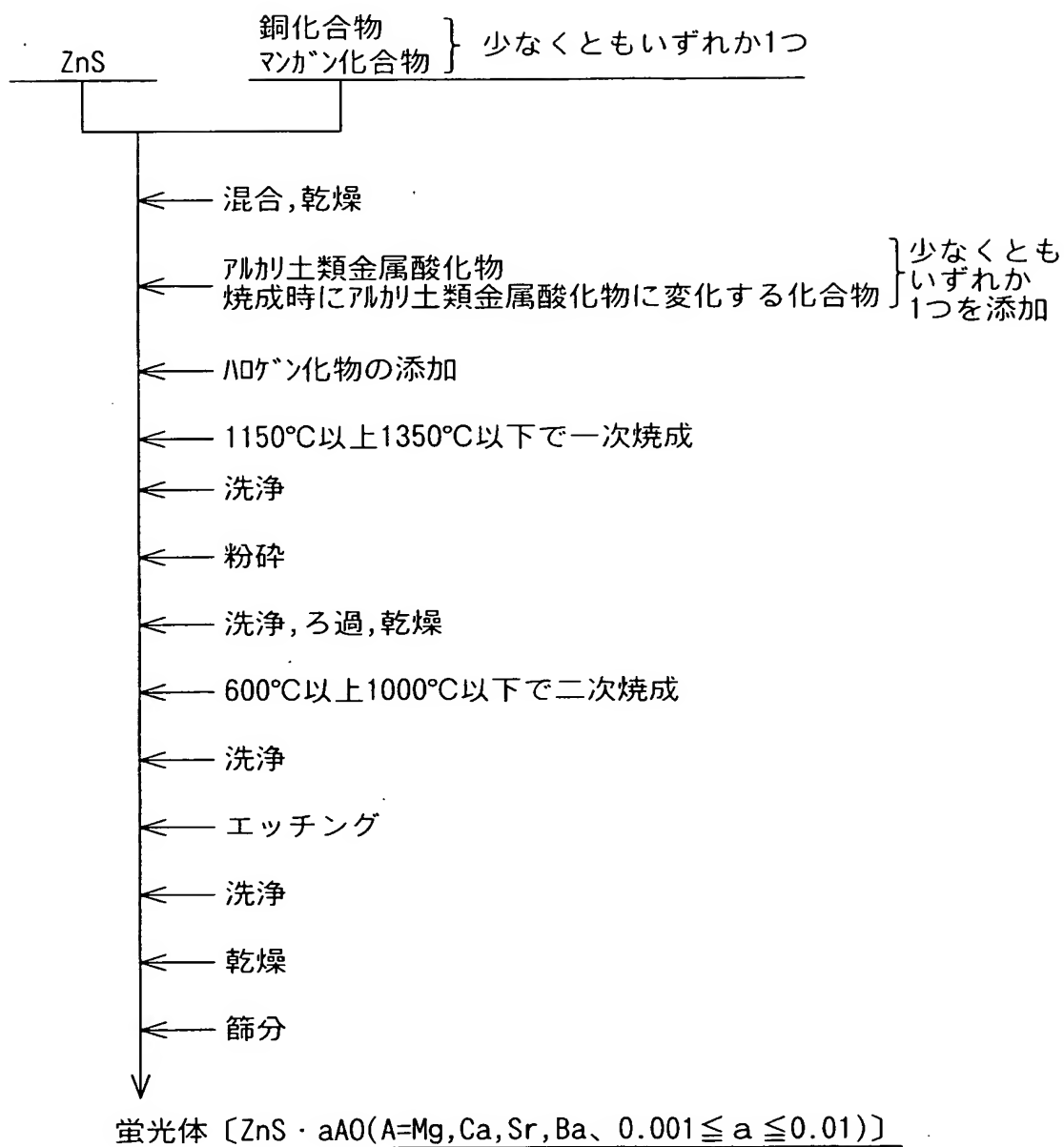
化を示すグラフである。



【書類名】

凶面

【図 1】



銅化合物 } 少なくともいずれか1つ  
マンガン化合物 }

マンガン化合物

← 混合, 乾燥

← 珪酸土類金属酸化物  
焼成時に珪酸土類金属酸化物に変化する化合物 } 少なくとも  
いずれか  
1つを添加

焼成時にアルカリ土類金属酸化物に変化する化合物」いずれか1つを添加

1つを添加

← ハロゲン化物の添加

← 1150°C以上1350°C以下で一次焼成

← 洗淨

← 粉碎

← 洗淨, 3 過, 乾燥

← 600°C以上1000°C以下で二次焼成

← 洗淨

← エッチング

← 洗淨

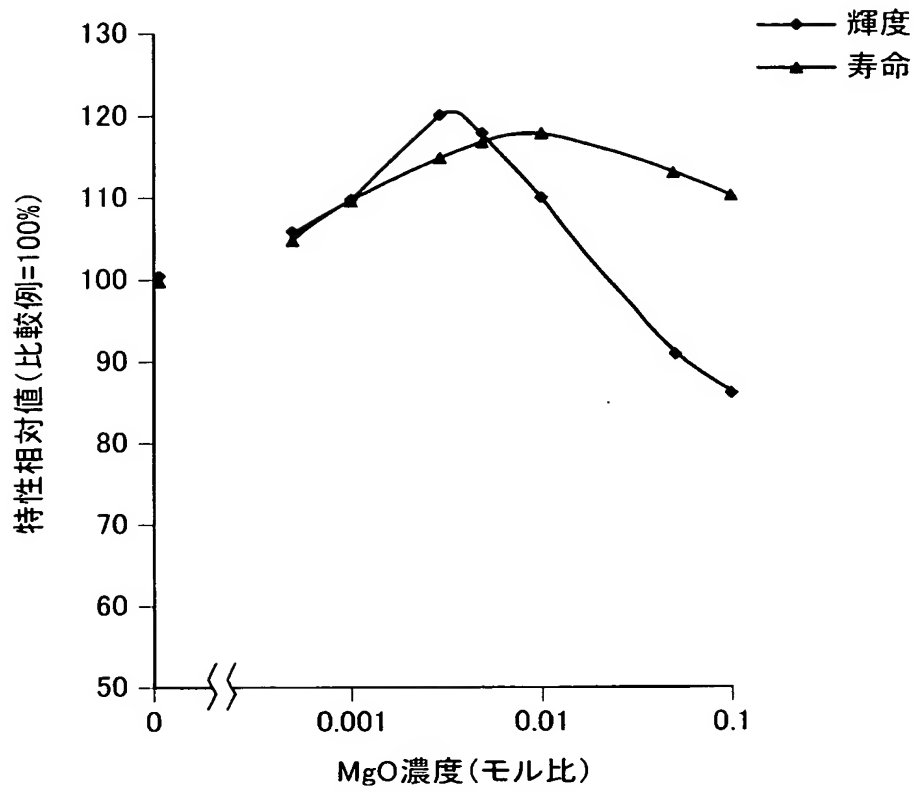
← 乾燥

← 篩分

荧光体  $[\text{ZnS} \cdot a\text{AO} (\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, 0.001 \leq a \leq 0.01)]$

荧光体  $[\text{ZnS} \cdot a\text{AO} (\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, 0.001 \leq a \leq 0.01)]$

【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 輝度特性および寿命特性に優れた電場発光蛍光体を提供する。

【解決手段】 母体は  $ZnS \cdot aAO$  である。A はマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびバリウム (Ba) の少なくともいずれか 1 つの元素である。a を 0.001 以上 0.01 以下とする。付活剤として銅 (Cu) およびマンガン (Mn) の少なくともいずれか 1 つの元素を含有する。共付活剤として塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) およびアルミニウム (Al) の少なくともいずれか 1 つの元素を含有する。硫化亜鉛に導入するアルカリ土類金属酸化物 (AO) の割合を表す a の範囲を 0.001 以上 0.01 以下とすることにより、輝度特性および寿命特性をより向上できる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 3 4 1 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 0 0 3 1 8 0 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 2 月 1 5 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都杉並区上荻 1 丁目 1 5 番 1 号 丸三ビル内

氏 名 根本特殊化学株式会社